

마이크로웨이브 폴리올 공정에서 금속 도핑 산화아연 나노클러스터의 합성

권오산 · 강국현 · 이동규[†]

충북대학교 공과대학 공업화학과
(2014년 9월 15일 접수; 2014년 9월 19일 수정; 2014년 9월 19일 채택)

Synthesis of Metal Doped ZnO Nanoclusters by Microwave Assisted Polyol Process

Oh-San Kwon · Kuk-Hyoun Kang · Dong-Kyu Lee[†]

*Department of Engineering Chemistry, Chungbuk National University
Cheongju 361-763, Korea*

(Received September 15, 2014; Revised September 19, 2014; Accepted September 19, 2014)

요약 : 금속이 도핑 된 산화아연 나노클러스터를 합성하기 위해 마이크로웨이브를 이용한 폴리올 공정은 빠르고 경제적인 합성 방법이다. 디에틸렌글리콜은 높은 분극률과 마이크로파의 흡수 능력이 뛰어나며, 높은 온도상승 비율과 반응시간을 짧게 해준다. 본 연구에서는 금속이 도핑 된 산화아연 나노클러스터를 합성하기 위해서 첨가되는 seed의 부피비를 다르게 하여 얻었으며, 전구체로는 아세트산 아연 2 수화물, 도핑 금속은 아세트산 금속 염을 그리고 용매로서 디에틸렌글리콜을 사용하였다. 금속이 도핑 된 산화아연 클러스터는 FE-SEM, XRD, Raman, PSA로 특성을 확인하였다.

Abstract : ZnO has attracted much attention such as photocatalysts, sensors, piezoelectricity and etc. At present, an economical and rapid synthesis route based on the efficient microwave polyol process is used to synthesized metal-doped ZnO nanoclusters. Diethylene glycol has a property of high polarizability, and is an excellent microwave absorbing agent, thus leading to a high heating rate and a significantly shorter reaction time. In this study, metal-doped ZnO nanoclusters are obtained with different seed volumes, when zinc acetate dihydrate is used as a precursor, and metal acetate hydrate is used as a doped-metal and diethylene glycol is used as a solvent. The obtained metal-doped ZnO nanoclusters were characterized by FE-SEM, XRD, Raman and PSA.

Keywords : Zinc Oxide, Microwave, Metal Dopping, Nanoclusters, Polyol Process

[†]Corresponding author
(E-mail: dklee@cbnu.ac.kr)

1. 서론

나노 기술의 급속한 성장은 현대과학의 발달을 가속화 하였고, 최근 물질의 원자 및 분자 수준 까지 제어 및 조작이 가능할 정도로 발달하였다. 따라서 그 응용범위가, 전자, 정보통신, 바이오, 화학, 환경, 에너지 및 촉매 분야 등 전 산업분야에 걸쳐 혁신적인 변화를 가져오고 있다. 동일한 물질 내에서도 입자가 나노 크기까지 감소하면 물질 자체의 전자 및 결정구조의 변화, 입자의 표면적 증가에 따른 표면 물성의 증가 등으로 인하여 마이크로 크기의 입자와는 매우 다른 물리적, 화학적, 전자기적 및 광학적 특성을 나타낸다[1, 2]. 이를 이용하면 태양전지, 광전자공학, 센서 및 세라믹 등 많은 분야에 응용될 수 있는 잠재적인 가능성을 갖는다[3, 4]. 이에 나노 산화아연 입자는 우수한 물리·화학적 특성으로 많은 관심을 갖고 있다[5, 6].

산화아연 나노물질은 상온에서 3.37 eV로 카드뮴 셀레나이드 (1.7 eV), 카드뮴텔루라이드 (1.5 eV)보다 높은 밴드 갭 에너지를 가지고 있으며, 인체에 무독성을 나타내고 값이 저렴하며, 우수한 화학적 안정성으로 인해 자외선 레이저 장치, 생체의학분야, 반도체소재, 가스센서 등에 널리 활용되고 있다[7, 8].

마이크로웨이브 폴리올 공정은 산화아연 나노결정 클러스터를 합성하는데 있어 매우 유용한 방법이다. 마이크로웨이브는 강한 극초단파를 직접 반응물에 조사하여 유기적인 반응을 통해 금속 산화물 나노입자의 형성을 촉진시키는 합성 방법이다[9]. 극초단파는 분자구조를 끊을 수 있는 에너지보다 매우 낮기 때문에 분자 구조에는 영향을 미치지 않으며, 전기장의 빠른 변화에 의해 극성분자의 진동운동으로 인해 에너지 전달이 이루어지는 방법이다[10-12]. 이와 같은 특성은 더 높은 수율과 짧은 반응시간, 에너지 손실이 적으며 저렴하고 간단하게 고품질의 나노물질을 대량으로 생산할 수 있도록 가능하게 해준다[13]. 현대적 마이크로웨이브 시스템은 시간과 온도를 제어할 수 있는 프로그램으로 구성되어 있어 실험적 변수를 다양하면서도 쉽게 최적화 할 수 있다.

Anukorn Phuruangrat [14] 등은 육방정계 프리즘구조의 플라워 형태의 산화아연 나노 입자를 질산 아연과 헥사메틸렌테트라아민을 전구체로 마이크로웨이브 조사를 통해 합성하였고, Sa Liang [15] 등은 플라워와 로드 형태의 산화아연 입자를 질산아연과 암모니아수를 이용해 초음파와 마이크로웨이브

조사를 이용해 합성하고, 이를 가스센서로 활용하여 형태에 따른 감지능을 비교하였다. 그러나 이들의 연구는 높은 전압, 긴 합성 시간, 첨가제와 합성 공정이 복잡해 합성법에 대한 개선이 필요하다.

높은 분극성을 갖는 물질은 극초단파를 흡수하는 능력이 우수하여 단위 시간당 온도상승 비율이 높기 때문에 반응시간이 짧아진다. 그러므로 마이크로웨이브 시스템에서 효율적으로 에너지를 전달하기 위해 용매로서 높은 유전율($\epsilon=32$)과 극성 무기물과 유기화합물의 혼합물에서 높은 용해 능력을 갖는 디에틸렌글리콜의 사용이 적합하다[16-18].

본 연구에서는 금속이 도핑 된 산화아연의 입자 크기, 모양 및 입도분포를 제어하기 위해 전구체의 농도를 조절하여 실험하였다. 1차 반응을 통해 산화아연 나노클러스터 seed 를 합성하고, seed의 양을 조절해 입자 형상 및 크기를 제어하였다. 또한 산화아연 나노클러스터에 아연 대비 1, 3, 7, 15 wt. %의 금속을 도핑하여 ZnO 나노클러스터 합성에 따른 입자의 변화를 확인하였다. 나노클러스터 입자의 입도분포를 제어하기 위해서는 각 단계를 엄격히 분리하고, 1차적으로 핵 생성을 이룬 후 2차적으로 형성된 핵의 첨가 농도와 도핑 물질 및 함량에 따라 균일한 입도분포를 나타내는 금속 도핑 된 산화아연 나노클러스터 구형입자를 합성하였다.

2. 실험

2.1. 실험 재료

본 연구에서 사용한 시약은 다음과 같다. 산화아연 나노클러스터의 전구체로 zinc acetate dihydrate ($Zn(CH_3CO_2)_2 \cdot 2H_2O$, 98.0 %, Samchun Pure Chemical Co., Ltd.)와 도핑 되는 금속 물질은 cobalt acetate tetrahydrate ($Co(CH_3CO_2)_2 \cdot 4H_2O$, 97 %, Samchun Pure Chemical Co., Ltd.), magnesium acetate tetrahydrate ($Mg(CH_3CO_2)_2 \cdot 4H_2O$, 99 %, Junsei Chemical Co., Ltd.), copper acetate hydrate ($Cu(CH_3CO_2)_2 \cdot H_2O$, 98 %, Sigma-Aldrich Co., Ltd.)를 사용하였으며, 용매는 diethyleneglycol (DEG, $(OHCH_2CH_2)_2O$, 99.0 %, Samchun Pure Chemical Co., Ltd.)을 사용하여 산화아연 클러스터를 합성하였다. 합성된 입자의 수세는 ethanol (CH_3CH_2OH , anhydrous, J.T. Baker Co., Ltd.)과 2차 탈이온 증류수를 사용하였다.

2.2. 실험 방법

산화아연 나노클러스터를 합성하기 위한 제조 공정은 두 단계로 나누어 진행하였다. 첫 번째 공정은 일차 반응용액을 제조하는 단계로 용매인 디에틸렌글리콜 100 mL에 도핑 되는 전이금속의 양을 아연 대비 1, 3, 7, 15 wt. %로 계산하여 아세트산아연 2수화물 1 mmol과 함께 혼합하여 용해시켰다. 이 후 일차 나노결정구조의 성장을 위해서 상기의 혼합용액 20 mL를 마이크로웨이브에서 160 °C로 5분간 교반하여 일차 반응용액 seed를 형성시켰으며, 이 후 반응용액은 상온에서 냉각하였다. 첫 번째 공정에서 합성된 입자를 1차 ZnO 나노클러스터 seed라 한다. 두 번째 공정은 이차 입자성장과 도핑을 통한 입자 형성 공정으로 1 mmol의 아세트산아연 20 mL를 120 °C에서 1분간 마이크로웨이브를 이용해 가온하여 준다. 여기에 1차 ZnO 나노클러스터 seed 형성 용액 2, 3, 5, 10 mL를 각각 가열된 혼합용액에 빠르게 주입시킨 후 마이크로웨이브를 이용해 120 °C에서 1분간 온도를 올려 안정화 시킨다. 이 후 180 °C에서 5분간 마이크로웨이브에서 반응시킨다. 이차 입자성장과 도핑을 통해 합성된 입자는 2차 금속 도핑 ZnO 나노클러스터라 하

며, 이를 에탄올과 증류수로 2 ~ 3회 수세하였다. 건조는 60 °C에서 12시간 동안 실시한 후 생성물을 얻었다. Table 1은 산화아연 나노클러스터의 실험에서 매체와 도핑제의 조성 변수를 나타내었고, Fig. 1은 산화아연 콜로이드 나노결정 클러스터 합성의 개략적인 공정도를 나타낸 것이다.

2.3. 분석

합성된 산화아연 나노클러스터의 표면 특성과 입자크기는 FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscope, Model LEO-1530FE, Hitachi Co.)을 이용하여 측정하였다. 그리고 1차 ZnO 나노결정구조 seed와 금속이 첨가된 산화아연 입자의 결정성과 결정구조를 확인하기 위해 XRD (X-Ray Diffractometer, Model D8 Discover with GADDS, Bruker AXS.)를 이용하여 분석하였으며 그 결과는 JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards)를 참조하여 확인하였다. PSA (Particle Size Analyzer, Model Mastersizer 2000S, Malvern Co.)를 이용하여 입자의 크기 및 입도분포를 확인하였으며, 분석은 3회 실시하여 평균값을 사용

Table 1. Reaction Conditions for the Preparation of Metal Doped ZnO Nanoclusters.

Exp. No	Zn(OAc) ₂ · 2H ₂ O (mmol)	Co(OAc) ₂ · 4H ₂ O (wt. %)	Mg(OAc) ₂ · 4H ₂ O (wt. %)	Cu(OAc) ₂ · H ₂ O (wt. %)
K.ZCO-1		1		
K.ZCO-3		3		
K.ZCO-7	1	7	-	-
K.ZCO-15		15		
K.ZM-1			1	
K.ZM-3			3	
K.ZM-7	1	-	7	-
K.ZM-15			15	
K.ZCU-1				1
K.ZCU-3				3
K.ZCU-7	1	-	-	7
K.ZCU-15				15
K.ZN-2	2			
K.ZN-3	3			
K.ZN-5	5	-	-	-
K.ZN-10	10			

※Exceed seed is 25 mmol of Zn(OAc)₂ · 2H₂O solution

하였다. Raman (Raman Microscope, Model DXR Raman Microscope, Thermo Fisher Scientific)은 633 nm 영역대의 파장을 이용하여 금속과 산소의 결합 및 결합을 확인하였다.

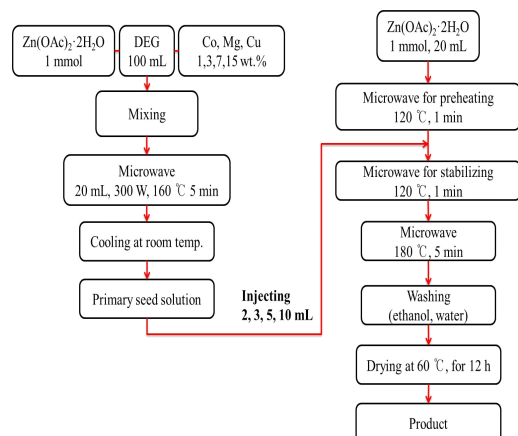


Fig. 1. Synthetic procedures of metal doped ZnO nanoclusters by microwave.

3. 결과 및 고찰

3.1. Fe-SEM 분석

마이크로웨이브 폴리올 공정으로 합성된 1차 ZnO 나노클러스터 seed와 2차 금속 도핑 ZnO 나노클러스터의 seed 첨가량과 도핑 금속 종류 및 함량에 따라 형성되는 입자의 크기를 확인하기 위한 SEM 분석 결과를 Fig. 2와 Fig. 3에 나타내었다.

도핑 금속 없는 순수한 1차 ZnO 나노클러스터 seed의 첨가량에 따른 SEM 분석을 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2의 (a)와 (b)는 초기 1차 ZnO 나노클러스터 seed 합성 시 아세트산 아연의 농도를 25 mmol로 과량 반응을 진행하였을 때의 결과로 입자는 구형을 유지하지만, 100 ~ 800 nm까지 다양한 크기로 생성되었다. 이는 합성 시 반응시간이 매우 빠르고, 전구체의 농도가 높기 때문에 입자의 성장속도가 조절되지 않아 다양한 크기로 합성된 것이다. Fig. 2의 (c)와 (d)는 seed의 양을 3 mL를 첨가하였을 때의 결과로 구형의 형태를 유지하며, 형성된 입자의 크기는 약 168 nm임을 확인하였다. Fig. 2의 (e)와 (f)의 경우 seed의 양을 증가하여 10 mL 첨가 하였으며, 형성된 구형 산화아연 입자의 크기는 약 198 nm로

형성되었다. 1차 ZnO 나노클러스터 seed의 첨가량에 따라서는 작은 나노클러스터 seed 들이 응집된 형태로 전체적인 입자 크기에만 변화가 있었다.

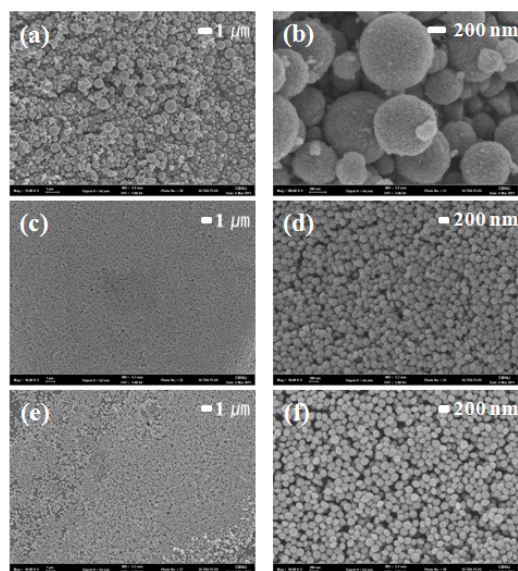


Fig. 2. SEM images of un-doped primary ZnO nanoclusters obtained by different seed volume ; (a), (b) excess seed (c), (d) K.ZN-3 (e), (f) K.ZN-10.

도핑 금속을 아연대비 3, 15 wt. %로 조절하여 반응한 도핑 된 2차 ZnO 나노클러스터 입자의 분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다. (a)는 코발트가 3 wt. % 포함된 것으로, 입자의 평균 크기는 약 245 nm로 형성되며 구형 입자의 크기가 불균일한 것이 확인된다. (b)는 15 wt. % 포함된 결과로 합성된 입자는 114 nm로 확인되어 (a)에 비해 크기가 감소되고, 비교적 균일한 크기로 형성되었다. (c)는 마그네슘이 3 wt. %로 도핑되어 형성된 것으로 입자의 평균 크기는 약 505 nm이며, (d)는 15 wt. % 도핑 된 결과로 입자의 평균 크기는 약 217 nm로 코발트 도핑입자에 비해 입자간 응집현상을 볼 수 있다. (e)는 구리의 비율이 3 wt. % 포함된 것으로 형성된 나노클러스터의 크기는 약 277 nm, (f)는 15 wt. % 포함된 결과로 입자의 평균크기는 약 237 nm로 확인되었다. 도핑 물질과 함량에 따른 입자의 특성은 마그네슘, 구리 및 코발트 순으로 클러스터 크기

가 감소하였으며, 아연에 도핑 되는 금속의 함량이 높을수록 형성되는 나노클러스터의 평균크기가 감소하는 경향성을 확인할 수 있었다.

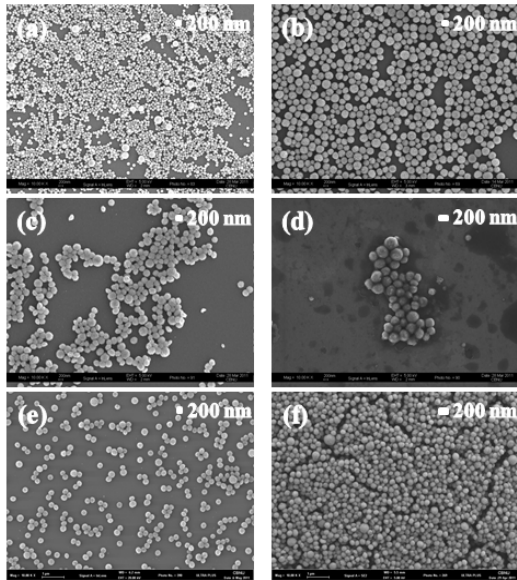


Fig. 3. SEM images of metal doped ZnO nanoclusters ; (a) K.ZCO-3, (b) K.ZCO-15, (c) K.ZM-3, (d) K.ZM-15, (e) K.ZCU-3, (f) K.ZCU-15.

3.2. XRD 분석

1차 ZnO 나노클러스터의 seed의 첨가량과 도핑 물질에 따른 2차 금속 도핑 ZnO 나노클러스터의 XRD 분석 결과를 Fig. 4에 나타내었다. (a)는 1차 seed 입자, (b)와 (c)는 seed의 첨가량을 각각 3, 10 mL를 첨가하여 합성한 샘플의 분석 결과다. 회절각은 각각 31.8° , 34.4° , 36.3° , 47.5° , 56.6° , 62.9° , 67.9° 에 위치하며, 이에

따른 결정구조는 wurtzite 임을 JCPDS 79-2205와 비교하여 확인하였다. Wurtzite 구조는 c-축 방향의 거리가 다른 이온 간의 거리보다 짧기 때문에 c-축 방향으로 극성이 존재 하는 특성이 있다. 그리고 회절 피크의 강도가 증가될수록 형성된 일차적인 나노결정구조의 크기는 증가되는 경향을 나타내었다. Fig. 4의 (d), (e) 그리고 (f)는 아연대비 코발트, 마그네슘, 구리가 각각 15 wt. %로 도핑 된 입자의 분석 결과로, XRD 측정 결과 도핑 양이 증가하여도 산화아연의 wurtzite 구조에는 변함이 없고, 산화아연 피크의 강도는 감소된 것으로 나타났다. 이는 합성 시 산화아연의 비율이 도핑 금속보다 높고, 도핑 금속 원자들이 아연과 유사한 이온 반지름을 나타내며 안정된 산화수가 같기 때문에 이와 같은 결과로 확인된다[19, 20]. 금속이 도핑 된 산화아연의 결정화 크기를 Table 2에 나타내었다.

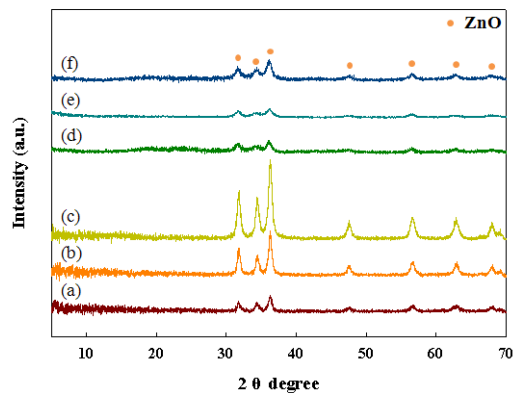


Fig. 4. XRD patterns of ZnO nanocluster and metal doped ZnO nanoclusters; (a) seed, (b) K.ZN-3, (c) K.ZN-10, (d) K.ZCO-15, (e) K.ZM-15, (f) K.ZCU-15.

Table 2. Crystallite Size of ZnO and Metal Doped ZnO Nanoclusters

Sample	FWHM (101)	Crystallite Size (nm)
K.seed	0.6055	24.1
K.ZN-3	0.5833	25.1
K.ZN-10	0.5637	25.9
K.ZCO-15	0.7122	20.5
K.ZM-15	1.0480	13.9
K.ZCU-15	0.9749	15.0

산화아연의 경우 회절 피크의 반치폭 (Full Width at Half Maximum; FWHM) 값은 첨가 되는 seed의 양이 증가 할수록 감소하며, 도핑 물질에 따라 마그네슘, 구리, 코발트 순으로 감소되는 것으로 나타났다. 이것은 산화아연 입자의 결정화도가 증가됨을 알 수 있다. 결정화 크기는 Scherrer 식에 의해 계산 할 수 있다[21].

$$D = 0.9 \lambda / (\beta \cos \theta)$$

θ 는 Bragg's 각이며, β 는 반치폭이며, 그리고 λ 는 X-선 파장(1.5406 Å)이다. 결정화 크기를 계산하기 위해 최대 회절 피크의 θ , β 값을 이용하였다.

3.3. Raman 분석

금속 도핑 없이 형성된 1차 ZnO 나노클러스터 seed와 1차 seed를 각각 3, 10 mL 첨가하여 반응한 2차 ZnO 나노클러스터의 라만분석 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

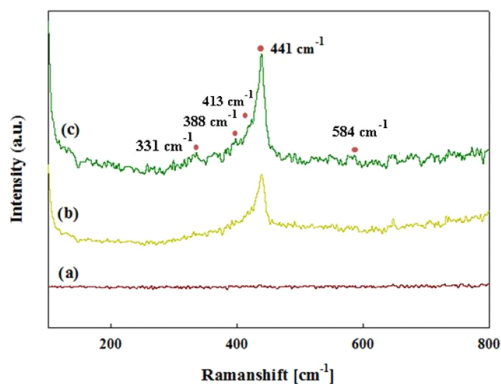


Fig. 5. Raman spectra of ZnO nanoclusters: (a) seed, (b) K.ZN-3, (c) K.ZN-10.

분석 결과 (a)는 1차 ZnO 나노클러스터 seed의 분석으로 산화아연의 결합 피크는 확인되지 않았다. (b)와 (c)는 1차 ZnO 나노클러스터의 첨가량을 각각 3, 10 mL 첨가한 2차 ZnO 나노클러스터의 경우 라만 분석 결과이다. seed 첨가량이 증가할 경우 441 cm^{-1} 에서 측정되는 피크 값이 증가하는 것을 알 수 있으며, 이는 Zn-O 결합에서 산소의 진동에 의한 피크라고 알려져 있다[22]. 이를 통해 1차 ZnO 나노클러스터 seed는 Zn-O 결합이 형성되지 않고, 2차 나노클러스

터의 합성과정에서 산화아연 결합이 형성되는 것을 확인할 수 있었다. 또한 wurtzite 구조 산화아연의 라만 스펙트럼 피크 위치는 각각 331, 388, 413, 441, 584 cm^{-1} 에 대응한다. 이중 약하게 측정되는 331, 388 그리고 413 cm^{-1} 에 의한 스펙트럼은 multi-phonon process에서 나타나며, 584 cm^{-1} 에서 측정된 피크는 산화아연의 산소결합 또는 아연의 부족에 의해 581 cm^{-1} 에서 측정되는 피크가 적색 이동한 것으로 확인된다[23, 24].

3.4. PSA 분석

도핑 없이 1차 ZnO 나노클러스터 seed의 첨가량에 따라 형성된 2차 ZnO 나노클러스터의 입자 크기 변화와 금속 도핑 된 2차 ZnO 나노클러스터의 입자 크기 분석을 위한 PSA 결과를 Fig. 6에 나타내었다.

1차 나노클러스터 seed 첨가량에 따른 결과는 Fig. 6의 (i)에 입자의 크기 분포를 나타내었다. 2차 클러스터를 합성하기 위해 1차 나노클러스터 seed의 첨가량이 2 mL인 (a)의 경우 평균 입자의 크기는 약 204 nm, (b)의 3 mL를 첨가한 경우 약 168 nm로 측정되었다. 5 mL 첨가한 (c)의 경우 평균 입자 크기는 190 nm, (d)의 경우 10 mL를 첨가한 것으로 2차 클러스터 크기는 198 nm로 확인된다. 이를 통해 첨가되는 일차 나노결정구조 seed의 양에 따라 합성 시 형성되는 클러스터의 크기가 다르다는 것을 유추할 수 있었으며, 이는 SEM 분석 결과와 유사하였다.

금속 도핑 된 2차 ZnO 나노클러스터의 입자 크기 변화 결과는 Fig. 6의 (ii)에 나타내었다. 코발트를 아연 대비 3 wt. %로 반응한 결과인 (a)에서는 클러스터의 평균 크기가 245 nm, (b)는 15 wt. % 도핑한 경우로 114 nm의 클러스터 입자가 형성되었다. 마그네슘을 각각 3, 15 wt. % 첨가하여 반응한 (c)와 (d)의 경우 형성된 클러스터의 크기는 505, 217 nm로 확인되었다. 구리를 각각 3, 15 wt. % 도핑 한 경우 입자의 크기는 각각 277, 237 nm로 측정되었다. 입자의 크기 분포를 확인했을 때 도핑 금속의 중량비가 증가할수록 형성되는 클러스터의 크기가 작아지는 경향을 나타내었다.

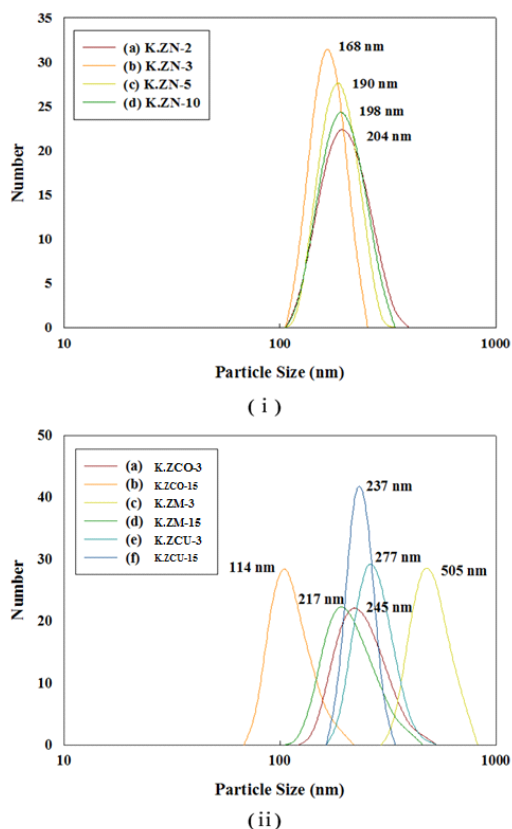


Fig. 6. Particle size distribution of ZnO nanoclusters ; (i) un-doped ZnO nanoclusters of different seed volume (a) K.ZN-2, (b) K.ZN-3, (c) K.ZN-5, (d) K.ZN-10. (ii) (ii) different metal doped ZnO nanoclusters (a) K.CO-3, (b) K.ZCO-15, (c) K.ZM-3, (d) K.ZM-15, (e) K.ZCU-3, (f) K.ZCU-15.

4. 결론

마이크로웨이브 폴리올 공정으로 산화아연과 금속이 도핑 된 산화아연 나노클러스터를 합성하였다. 생성된 입자는 균일한 입도분포를 가지며, seed 첨가량에 의해 형성되는 입자의 크기를 조절할 수 있었다.

1. 산화아연 나노클러스터의 형성되는 입자 크기는 약 150 ~ 250 nm의 크기로 일차나노결정 seed의 첨가량에 따라 크기를 조절할 수 있었으며, 입도분포가 우수한 산화아연 입자를 얻을 수 있었다.
2. 코발트, 마그네슘 및 구리를 도핑물질로 선정하였으며, 마그네슘, 구리, 코발트의 순으로 결정 크기가 감소되고, 생성된 나노클러스터의 크기는 동일한 도핑 함량에서 코발트 구리 마그네슘의 순서로 입자 크기가 증가하는 것을 확인할 수 있으며, 도핑 함량이 증가할수록 클러스터의 크기가 감소하였다.
3. 합성된 산화아연 입자의 XRD 분석 결과 wurtzite 구조를 확인하였으며, 첨가되는 일차나노결정구조 seed의 양이 증가할수록 형성되는 결정 크기는 24.1 nm에서 25.9 nm로 증가되는 것을 확인하였다.
4. 금속이 도핑 된 나노클러스터의 경우 결정구조의 변화는 나타나지 않으나, 형성된 결정 크기는 13.9 ~ 20.5 nm로 감소되는 것으로 확인되었다.

감사의 글

본 연구는 2012년도 충북대학교 학술연구 지원사업의 연구비 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

References

1. Y. H. Kim, S. G. Lee, E. J. Jung, D. W. Lee, H. B. Pyo, K. H. Kang, D. K. Lee, "Preparation and Characteristics of Multilayer Lamellar Vesicle Using phosphate Ester Surfactant", *J. of Korean Oil Chemists' Soc.*, **30**, 280-289 (2013).
2. K. H. Kang, D. K. Lee, "Synthesis and Characteristics of Magnesium Hydroxide using Microwave", *Korean J. Met. Mater.*, **51**, 077-082 (2013).

3. S. B. Choi, D. K. Lee, H. U. Yu, "Synthesis of MgO Granule and Its Precursors via Common Ion Effect" *J. Nanosci. Nanotechnol.* **12**, 5778–5782 (2012).
4. K. H. Kang, D. K. Lee, H. Rus, S. H. Ahn, H. U. Yu, "Shape Control of Magnesium Oxysulfate Granules Using an Ethanolamine Chelate", *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **14**, 8777–8782 (2014).
5. H. M. Xiong, D. G. Shchukin, H. Mhwald, Y. Xu, Y.Y. Xia, "Sonochemical synthesis of highly luminescent zinc oxide nanoparticles doped with magnesium(II)", *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 2727–2731 (2009).
6. H. Deng, X. Li, Q. Peng, X. Wang, J. Chen, Y. Li, "Monodisperse Magnetic Single-Crystal Ferrite Microspheres", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 2782–2785 (2005).
7. C. Feldmann, H. O. Jungk, "Polyol-Mediated Preparation of Nanoscale Oxide Particles We thank Jacqueline Merikhi and Gerd Much for carrying out the scanning electron microscopy (SEM) and the atomic force microscopy (AFM) investigations, respectively", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, 359–362 (2001).
8. C. Li, Y. Zhao, L. Wang, G. Li, Z. Shi, S. Feng, "Polyol-Mediated Synthesis of Highly Water-Soluble ZnO Colloidal Nanocrystal Clusters", *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2010**, 217–220 (2010).
9. I. Bilecka, I. Djerdj, M. Niederberger, "One-minute synthesis of crystalline binary and ternary metal oxide nanoparticles", *Chem. Commun.*, **2008**, 886–888 (2008).
10. J. A. Gerbec, D. Magana, A. Washington, G. F. Strouse, "Microwave-Enhanced Reaction Rates for Nanoparticle Synthesis", *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 15791–15800 (2005).
11. Y. J. Zhu, W. W. Wang, R. J. Qi, X. L. Hu, "Synthesis of PbCrO₄ and Pb₂CrO₅ Rods via a Microwave-Assisted Ionic Liquid Method", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 1410–1414 (2004).
12. S. Makhluף, R. Dror, Y. Nitzan, Y. Abramovich, R. Jelinek, A. Gedanken, "Microwave-Assisted Synthesis of Nanocrystalline MgO and Its Use as a Bactericide", *Adv. Funct. Mater.*, **15**, 1708–1715 (2005).
13. M. Tsuji, M. Hashimoto, Y. Nishizawa, M. Kubokawa, "Microwave-Assisted Synthesis of Metallic Nanostructures in Solution", *Chem. Eur. J.*, **11**, 440–452 (2005).
14. A. K. Phuruangrat, T. P. Thongtem, S. C. Thongtem, "Controlling morphologies and growth mechanism of hexagonal prisms with planar and pyramid tips of ZnO microflowers by microwave radiation" *Ceramics International*, **40**, 9069–9076 (2014).
15. K. A. salman, K. Omar, Z. Hassan, "Effective conversion efficiency enhancement of solar cell using ZnO/PS antireflection coating layers" *solar energy*, **86**, 541–547 (2012).
16. C. Feldmann, "Preparation of Nanoscale Pigment Particles", *Adv. Mater.*, **13**, 1301–1303 (2001).
17. C. Feldmann, "Polyol-Mediated Synthesis of Nanoscale Functional Materials", *Adv. Funct. Mater.*, **13**, 101–107 (2003).
18. M. A. Herrero, J. M. Kremsner, C. O. Kappe, "Nonthermal Microwave Effects Revisited: On the Importance of Internal Temperature Monitoring and Agitation in Microwave Chemistry", *J. Organic Chem.*, **73**, 36–47 (2008).
19. J. Zhao, X. Q. Yan, Y. Lei, Y. U. Zhao, Y. H. Huang, Y. Zhang, "Size control of Co-doped ZnO rods by changing the solvent", *Adv. in Mater. Resear.*, **1**, 75–81 (2012).
20. S. M. Salaken, E. Farzana, J. Podder, "Effect of Fe-doping on the structural and optical properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis", *J. Semiconductor.*, **34**, 073003–1–073003–6

- (2013).
21. N. R. Yogamalar, R. Srinivasan, A. C. Bose, "Multi-capping agents in size confinement of ZnO nanostructured particles", *Optical Materials*, **31**, 1570-1574 (2009).
 22. A. Moulahi, F. Sediri, "ZnO nanoswords and nanopills: Hydrothermal synthesis, characterization and optical properties", *Ceramics International*, **40**, 943-950 (2014).
 23. A. Sharma, B. P. Singh, "Effect of surface groups on the luminescence property of ZnO nanoparticles synthesized by sol-gel route", *S. Dhar, Surface Sci.*, **606**, L13-L17 (2012).
 24. P. Jiang, J. J. Zhou, H. F. Fang, C.Y. Wang, Z. L. Wang, S.S. Xie, "Hierarchical Shelled ZnO Structures Made of Bunched Nanowire Arrays", *Adv. Func. Mater.*, **17**, 1303-1310 (2007).